1923

Ueber Bromnaphtoyl-o-benzoesäure.

AUSZUG
aus der
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Philosophischen Fakultät
der
Hessischen Ludwigs-Universität zu Gießen

UNIVERSITY ... 4 1924

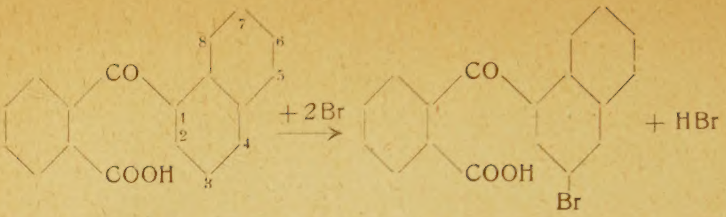
eingereicht von
Hugo Usinger
aus Groß-Felda.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 18. Dez. 1922.
Berichterstatter: Professor Dr. Elbs.

GIESSEN 1923.

Bei den Versuchen Phtalsäureanhydrid mit α-Bromnaphtalin durch Aluminiumchlorid zur α-Bromnaphtoyl-o-benzoesäure zu kondensieren, wurde beobachtet, daß eine Spaltung des α-Bromnaphtalins in 2,6-Dibromnaphtalin und Naphtalin eintritt, wobei hauptsächlich letzteres mit Phtalsäureanhydrid reagiert. Da die Ketonsäure 0,5 bis 0,9 % Brom enthielt, müssen jedoch geringe Mengen α-Bromnaphtalin oder 2,6-Dibromnaphtalin mit dem Anhydrid in Reaktion getreten sein. Welches von den beiden an der Kondensation teilnahm, konnte nicht festgestellt werden, da die Rohsäure sich auf keine Art kristallisieren ließ, und auch eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Salze nicht gelang.

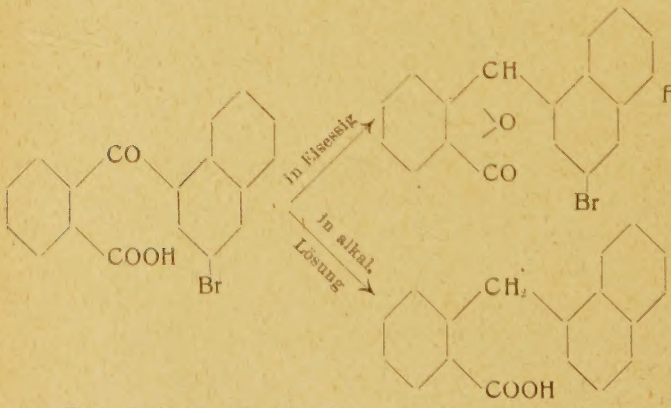
Um zu einer Bromnaphtoyl-o-benzoesäure zu kommen, wurde die Naphtoyl-o-benzoesäure in Eisessig bei Gegenwart von Eisen bromiert.



Die entstandene Säure kristallisiert am besten aus Eisessig. F. P. 203°. Der Methylester, der durch Schütteln des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat erhalten werden kann, schmilzt bei 112°. Von den hergestellten Schwermetallsalzen war das blaue Kupfersalz in Ammoniak mit blauer Farbe, das blaßviolette Kobaltsalz mit roter Farbe und das blaßgrüne Nickelsalz mit grüner Frabe löslich.

Der Versuch, das Oxim der Säure herzustellen, mißlang, da das ausgefällte Harz nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Säure läßt sich mit Zink in Eisessig zum Lakton der Karbinolsäure reduzieren. Beim Umkristallisieren aus Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff war es nicht völlig von den anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. In alkalischer Lösung ging die Reduktion bis zur Methansäure, die aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte. C 1912, I' 492.



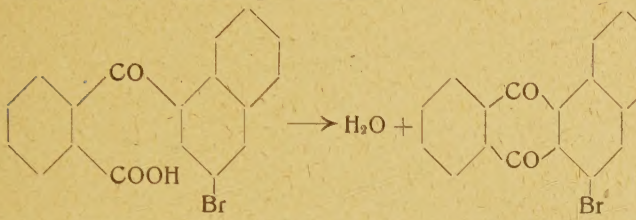
F. P. 158°

Das bei der Oxydation der Säure erhaltene Produkt war nicht einheitlich und bei allen Versuchen verschieden.

Um den Platz des eingetretenen Broms zu bestimmen, wurde die Säure mit Kalk destilliert. Als Spaltprodukt trat

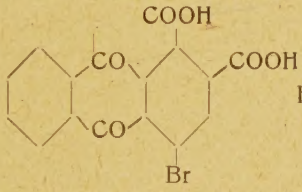
β-Bromnaphtalin auf. Das Brom hat also ein β-ständiges Naphtalinwasserstoffatom ersetzt.

Da sich die Säure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu einem Bromnaphtanthrachinon kondensieren läßt, scheidet die Stellung 2 aus.



F. P. 234°

Bei der Oxydation des Chinons mit $KMnO_4$ in verdünnt schwefelsaurer Aufschlemmung entstand eine Bromanthrachinondicarbonsäure; C 1911, II. 1930; B. 44, 2994. Damit ist der Nachweis erbracht, daß das Halogen bei der Bromierung in die 3. Stellung wandert.



F. P. 330°

Das Chinon läßt sich leicht in eine rote Küpe überführen, die jedoch, wenn in alkalischer Lösung reduziert wurde, beim Zurückoxydieren nichtbromiertes Naphtanthrachinon liefert. Bei Zinkstaubdestillation liefert das Chinon reines Naphtanthracen, das den Schmelzpunkt von 158° zeigt, während es nach früheren Angaben, (A 340, 258, B. 19, 2209) bei 139° bis 141° schmelzen soll.

Das Halogen ließ sich nicht durch die NH_2-Gruppe ersetzen; C 1917, I. 295. Ebenso ist die Einführung der $C_6H_5 \cdot NH$-Gruppe nicht gelungen. Es wurde bei sämtlichen Versuchen immer unverändertes Chinon zurückgewonnen.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Usinger, Sohn des Postverwalters Otto Usinger zu Groß-Felda (Oberh.) bin geboren am 26. Juni 1901 zu Grünberg (Hessen). Ich besuchte 1 Jahr die ev. Volksschule und 2 Jahre die Vorschule des Reform-Realgymnasiums, beide zu Oberhausen (Rhld.). Darauf genoß ich meinen Unterricht an der Oberrealschule zu Alsfeld (Hessen), die ich Ostern 1919 mit dem Reifezeugnis verließ. Im S.-S. 1919 ließ ich mich an der Hess. Ludwigs-Universität Gießen immatrikulieren und widmete mich dem Studium der Chemie. Am 29. Juli 1920 bestand ich mein erstes und am 10. Mai 1921 mein zweites Verbandsexamen. Hierauf begann ich mit den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Elbs für die wohlwollende Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Buchdruckerei Otto Meyer, Giessen, Ludwigstrasse 30.